

文章编号:1000-582x(2001)04-0067-04

金刚煤矿矸石山煤矸石自燃机理分析^{*}

黄文章¹, 邱贤德¹, 王建中², 赵朝吉²

(1. 重庆大学 资源与环境科学学院, 重庆 400044; 2. 达竹煤电集团有限责任公司, 635000)

摘要:通过对金刚煤矿矸石山各类煤矸石样的 H_2O_2 氧化升温速率实验、空气氧化升温速率实验研究和对矸石山各类煤矸石各种形态硫的定量分析,以探索金刚煤矿矸石山煤矸石的自燃发火机理,从分析可见金刚煤矿矸石山煤矸石中硫铁矿含量很高,而硫铁矿中 FeS_2 被空气中的氧气氧化并释放出大量的热量,热量不断积累、蓄热,当热量蓄累到一定温度时,煤矸石中的挥发份析出并着火燃烧,从而导致矸石山煤矸石的自燃。

关键词:煤矸石; 氧化升温; 定量分析

中图分类号: X 43; X 705

文献标识码: A

煤矸石是煤炭开采与加工过程中排放的一种含碳量低、灰分高的固态废弃物,约占煤炭产量的 10% ~ 15%,并且全国每年的排放量高达 1.5×10^8 t,现已形成大小 1700 多座矸石山,累计堆存量达 4.0×10^9 t,占地 1.5×10^8 m²,现全国大约 1/3 的矸石山正在发生燃烧,从而成为环境污染源^[1,2],金刚煤矿矸石山自建矿以来形成了一座占地面积约 7.5×10^3 m² 的大型矸石山,现大约 2.0×10^4 m² 的矸石正在发生自燃。为了揭示其矸石山煤矸石自燃发火的机理,首先通过现场多方位取样,然后通过对煤矸石进行氧化升温速率分析和各种形态硫的定量分析,由此得出金刚煤矿矸石山自燃发火主要是由于 FeS_2 吸氧氧化造成。

1 实验原料

实验用煤矸石按国家取样标准(GB475-96)规定的方法采自达竹矿务局金刚煤矿,分别取新鲜矸石块样,正在燃烧矸石(表层样、0.5 m 层样、1.5 m 层样),已燃煤矸石样,将煤矸石样缩分,将样品磨细并过 120 目筛以备分析用。

2 煤矸石中各种形态硫的定量分析

2.1 硫酸盐硫的测定

用稀盐酸煮沸煤矸石样,浸出煤矸石中所含的硫酸盐,使其成为硫酸钡沉淀,根据硫酸钡的重量,计算

出煤矸石中硫酸盐中硫的含量。

2.1.1 仪器和试剂

分析天平准确到 0.0002 g,箱形电炉,带有热电偶可升温到 900 °C 的可调电炉。

所用试剂除特别规定外均为分析纯,所用的水均为蒸馏水。

HCL 3%, HCL 5N, $NH_3 \cdot H_2O$ 1:1, $BaCl_2$ 10% 的水溶液, 30% 的 H_2O_2 , KSCN 2% 的水溶液, $AgNO_3$ 1% 的水溶液置于深色瓶中并加入数滴硝酸, 95% CH_3CH_2OH , 甲基橙 0.2% 的水溶液。

2.1.2 结果

测定结果按下式计算:

$$S = (G_1 - G_2) \times 0.1374 \times 100/G \quad (1)$$

式中: S—分析煤矸石样中硫酸盐硫含量,%; G_1 —测定煤矸石样的硫酸钡重量,g; G_2 —空白测定的硫酸钡重量,g; G—煤矸石样重量,g。

2.2 硫化铁硫的测定

用稀盐酸浸出煤矸石中非硫铁矿的铁,浸出后的煤矸石样用稀硝酸溶解,以重铬酸钾滴定法测定硝酸浸出液中以硫化铁形式结合的铁含量,再以铁的量计算煤矸石中硫化铁的量。

2.2.1 试剂

HNO_3 1:7, $NH_3 \cdot H_2O$ 1:1, 30% H_2O_2 , HCL 5N,

* 收稿日期:2000-11-06

作者简介:黄文章(1963-),男,四川省西充县人,重庆石油高等专科学校副教授,在职博士生。主要从事环境系统工程方面的研究和教学工作。

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$, SnCl_2 10%, HgCl_2 (饱和溶液), K_2CrO_4 0.05%, 二苯胺黄酸钠指示剂 0.2%。

2.2.2 结果

测定结果按下式计算:

$$S^f = (V_1 - V_0) \times N \times 0.05585 \times 1.148 \times 100 / G \quad (2)$$

式中: S^f —分析煤矸石样中硫化铁中硫含量, %; V_1 —测定煤矸石样时重铬酸钾标准溶液用量, mL; V_0 —测定空白时重铬酸钾标准溶液用量, mL; N —重铬酸钾标准溶液的摩尔浓度, mol/l; G —煤矸石样重量, g; 0.05585—铁的毫克当量; 1.148—由铁换算成硫的因数。

2.3 各类煤矸石样的全硫分析

采用重量法(艾氏卡法), 将煤矸石样与艾氏剂混合, 在 850 °C 灼烧, 生成硫酸盐, 然后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀, 根据硫酸钡的重量, 计算煤矸石样中全硫含量的百分率。

2.3.1 试剂

a) 艾氏剂: 以 2 份重的化学纯轻质氧化镁 (HGB3114-59) 与 1 份重的化学纯无水碳酸钠 (GB639-77) 研细至小于 0.2 mm 并混合均匀;

b) 盐酸: 化学纯, 比重 1.19, 配制成 1:1 的水溶液;

c) 氯化钡: 化学纯, 10% 的水溶液;

d) 硝酸银: 化学纯, 1% 的水溶液, 贮于深色瓶中, 并加入几滴硝酸;

e) 甲基橙指示剂: 0.2% 水溶液。

2.3.2 结果

测定结果按下式公式计算:

$$S^f = (G_1 - G_2) \times 0.1374 \times 100 / G \quad (3)$$

式中: S^f —分析煤样中的全硫含量, %; G_1 —硫酸钡重量, g; G_2 —空白试样的硫酸钡重量, g; G —煤矸石样重量, g。

3 煤矸石的氧化升温速率实验

3.1 H_2O_2 氧化实验

用一定浓度的 H_2O_2 (30%) 作氧化剂, 并使各试样的粒度、 H_2O_2 的浓度和用量都固定的情况下在绝热室中进行, 以测定各被测物质的氧化升温速率, 升温速率的快慢反映了还原性物质在被氧化过程中质和量的变化, 以及被氧化的难易程度^[3]。

氧化升温速率

$$R = (T_{\max} - T_0) / t_{\max} \quad (4)$$

式中: T_{\max} —反应所到达的最高温度; T_0 —反应的初

始温度; t_{\max} —从反应开始到反应到达最高温度所需的时间。

实验中被测物质分别取: 1[#] FeS_2 、2[#] 新鲜矸石块样、3[#] 正在燃烧矸石的表层样、4[#] 正在燃烧矸石的表层下 0.5 m 处样、5[#] 正在燃烧矸石的表层下 1.5 m 处样、6[#] 煤样、7[#] 过火矸。

称取待测试样 5.0 g 置于量热计中, 加入 5.0 mL 去离子水混合均匀, 测定 θ_0 ; 再加入 30% H_2O_2 10 mL, 盖严量热计上盖, 均匀振荡, 每隔一定时间记录 θ_{\max} 和 t_{\max} , 实验结果见图 1。

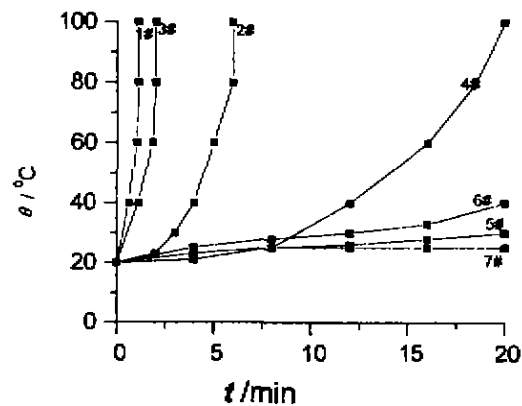


图 1 煤矸石氧化升温速率曲线图

θ —实验温度; t —实验时间

从图 1 可见: 1[#] FeS_2 的升温速率最快, 3[#] 正在燃烧矸石的表层样次之, 后依次是 2[#]、4[#]、6[#]、5[#] 和 7[#]。

3.2 煤矸石的空气升温氧化实验

3.2.1 实验仪器

GC-9A 气相色谱仪柱箱程序升温装置(日本岛津公司)

KSP-901 或 SP-501 型气相色谱仪

3.2.2 实验

将煤矸石样制备成粒度 40~60 目(0.3~0.5 mm) 的样品, 称取 45.0 g 煤矸石样品, 空气通过流量 60 mL/min, 升温范围 30~450 °C, 升温速率 1 °C/min, 初始取样间隔为 10 °C; 温度超过 150 °C 后, 取样间隔为 20 °C; 超过 250 °C 后, 取样间隔为 30 °C^[4]。实验结果见图 2、3、4。

4 结果分析

4.1 各种形态硫的定量结果分析

从煤矸石中各种形态硫的定量分析表 1 分析可得出:

1) 金刚煤矿矸石山, 新鲜煤矸石中以硫化铁形式

存在的硫含量远远大于以硫酸盐形式存在的硫含量，以硫酸盐形式存在的硫含量非常小。

表1 金刚煤矿矸石山各种煤矸石样的各种形态硫统计表 %

	新鲜煤矸石块样	正在燃烧煤矸石样:				已燃煤矸石样
		表层样	0.5 m 样	1.5 m 样		
全硫	8.1671	4.0122	4.6130	5.1153		5.2313
硫酸盐硫	0.05155	2.5618	4.4825	5.0015		5.1182
硫化铁硫	8.1005	0.6859	0.1165	0.1070		0.1009
单质硫和有机硫	0.01505	0.7645	0.0140	0.0068		0.0122

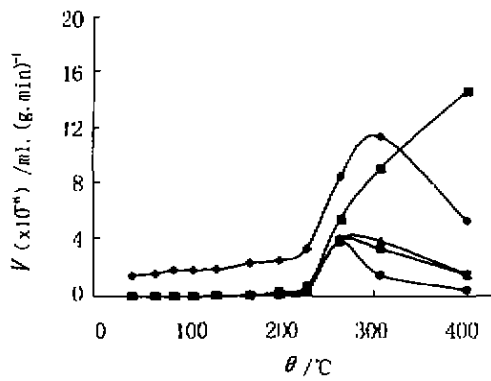


图2 烷烃气体发生量随升温变化曲线

图中：▲表示丙烯 C₃H₆；◆表示甲烷 CH₄；■表示乙烯 C₂H₄；●表示丙烷 C₃H₈；□表示乙烷 C₂H₆。V—烷烃气体发生量；θ—实验温度。

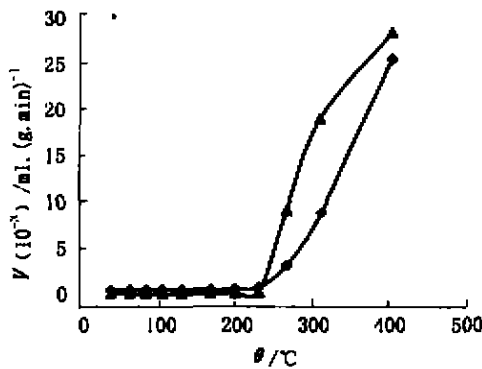


图3 CO和CO₂气体发生量随升温变化曲线

图中：▲表示一氧化碳发生量；◆表示二氧化碳发生量；V—CO和CO₂发生量；θ—实验温度。

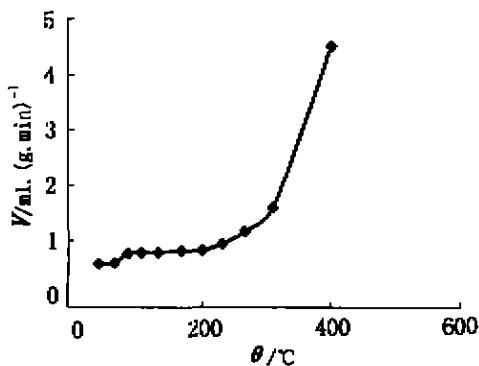


图4 煤矸石氧化耗氧量与温度变化曲线

V—耗氧量；θ—实验温度

2) 由于金刚煤矿矸石山形成历史较长,堆积时间较长的老矸石山,煤矸石中硫化铁在长期的自然氧化过程和自燃过程中,无论是正在燃烧矸石表层样、0.5 m 层样、1.5 m 层样和已燃煤矸石样,其硫化铁均绝大部分被氧化,而以硫酸盐形式存在的硫含量高达 4%~7%左右;并且正在燃烧矸石和已燃煤矸石样中硫化铁硫含量基本上一致。

3) 硫化铁在氧化和自燃过程中,一部分被氧化成硫酸盐,一部分被氧化成二氧化硫或单质硫,该单质硫在燃烧过程中可进一步被氧化成二氧化硫,而释放出来的二氧化硫必将对大气环境造成严重污染。

4.2 氧化升温速率实验结果分析

1) 由图 1 可以看出,FeS₂ 很容易氧化并释放出大量的热量,而正在燃烧的表面矸石样不仅含有大量正在被氧化的 FeS₂,而且正在经历矸石从氧化到自燃的过程,所以它一旦与 H₂O₂ 氧化剂接触则迅速被氧化,虽然新鲜矸石也含有大量的 FeS₂,但 FeS₂ 被氧化还得经历表面被初始氧化的过程,故相对于正在燃烧的表面矸石样要慢;4* 样由于处于正在燃烧的表面下部 0.5 m 处,温度较高,一部分 FeS₂ 已经被氧化,故较前 1*、2*、3* 样慢些;而 6* 样煤则很缓慢地被氧化,可见煤对自燃的初期影响较小,后期主要起到助燃的作用;5* 煤矸石由于是处于正在燃烧的表面下部 1.5 m 处,并且燃烧时间较长,FeS₂ 已基本上被氧化,故升温很缓慢;7* 样过火矸,已自燃完全基本上无可氧化物,所以升温速率最慢。

2) 由图 3.4 可见,金刚煤矿矸石山煤矸石在空气中的通过升温氧化,在 220 °C 左右 CO 和 CO₂ 迅速增加,说明煤矸石中烷烃开始部分燃烧;而耗氧量在 300 °C 左右迅速增加,说明在 300 °C 左右煤矸石氧化速度迅速增大,煤矸石自燃现象在经过前期氧化和蓄热后在 300 °C 左右煤矸石则开始自燃;

3) 由图 2 可见,煤矸石中虽然烷烃含量很少,但是其挥发温度通常在 220 °C 左右就开始挥发,而低分子

量烃类的挥发分其燃点较低,当矸石山内部温度较高又有一定量的氧气时,析出的挥发份(气态烃)就会燃烧起来,最后才是固定碳的着火燃烧。因此,可以说煤矸石的燃烧过程是从挥发份的着火燃烧开始的,所以这使得矸石山煤矸石可以在较低温度下燃烧,故矸石山煤矸石中挥发份不仅起到助燃作用,而其起到引燃作用,挥发份的析出过程制约煤矸石的燃烧过程。

5 结论

从以上讨论和分析可以得出:

- 1) 金刚煤矿矸石山系人为堆积,煤矸石样颗粒粒度较大,结构松散,表面有许多大的裂缝,所以能较好的吸附空气中的氧气;
- 2) 金刚煤矿矸石山由于含有大量的 FeS_2 , FeS_2 吸收空气中的氧气,无论在干燥的环境或在潮湿的环境下都能缓慢地被空气中的氧气氧化并释放出大量的热量,热量的不断积累、蓄热,当达到一定温度时则发生

自燃;

3) 煤矸石中的挥发份不仅起到助燃作用,以起到引燃作用,挥发份的析出过程制约煤矸石的燃烧过程;

4) 所以金刚煤矿矸石山自燃发火的机理主要是由于矸石山煤矸石中含有大量的 FeS_2 , FeS_2 的吸氧氧化并释放出大量的热量蓄累到一定温度时,煤矸石中析出的挥发份着火燃烧,从而导致矸石山煤矸石的自燃。

参考文献:

- [1] 刘守维. 用压实法防止煤矸石山自燃[J]. 煤矿环境保护, 1998, 12(1): 52-55.
- [2] 杜志刚. 阳泉煤矸石山自燃因素眼特征及治理措施[J]. 煤矿环境保护, 1997, 11(5): 18-20.
- [3] 林海燕, 彭根明. 煤炭自燃过程的物理化学机理探讨[J]. 山西煤炭, 1998, 18(8): 23-25.
- [4] 张全国, 马孝琴. 煤矸石燃烧过程中的动力学特性研究[J]. 农业工程学报, 1997, 6(1): 40-43.

Spontaneous Combustion Mechanism of Gangue in Jingang Coal Mine

HUANG Wen-zhang¹, QIU Xian-de¹, WANG Jian-zhong², ZHAO Chao-ji²

(1. College of Construction Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Dazhu Coal & Electricity Co. Ltd., 635000, China)

Abstract: The temperature rise rate in oxidation process of gangue and coal specimen from Jingang Coal Mine has been investigated and the sulphur configuration in various kinds of gangue has been quantitatively analyzed to explore their spontaneous combustion mechanism. It is proved that the content of FeS_2 is very high in gangue of Jingang coal mine. A great deal of heat is released with the oxidation of FeS_2 in pyrites, the accumulation of heat results in gangue spontaneous combustion when the temperature reaches a certain degree.

Key words: gangue; temperature rise rate; quantitative analysis

(责任编辑 钟学恒)

·下期论文摘要预告·

椭球计测定场强的精确计算

向裕民

(四川轻化工学院 基础科学部, 自贡 643033)

摘要: 依据极化的各向异性, 考查电场与场强计金属椭球感生电偶极矩间的力矩, 建立椭球在待测电场中的非线性振动方程, 计算与振幅有关的振动周期, 得出用金属椭球场强计测量电场强度的精确计算公式。分析振幅参数对实验计算的影响, 给出确定振幅的实验方法。并同线性振动处理的计算结果进行对比, 反映考虑非线性振动因素对计算精度的提升作用。